

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

S1 1 PN=JP 08 7475  
Pt sl/5/1

1/5/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010601944 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-098897/199611  
XRAM Acc No: C96-032045  
XRPX Acc No: N96-082537

**Metal contaminant removal during substrate cleaning - by citric acid  
addn. esp. during semiconductor wafer cleaning**

Patent Assignee: ONTRAK SYSTEMS INC (ONTR-N); LAM RES CORP (LAMR-N)  
Inventor: KRUSELL W C; MALIK I J  
Number of Countries: 004 Number of Patents: 004  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2722511	A1	19960119	FR 958510	A	19950713	199611 B
<u>DE 19525521</u>	A1	19960321	DE 1025521	A	19950713	199617
JP 8187475	A	19960723	JP 95201891	A	19950717	199639
US 6274059	B1	20010814	US 94275632	A	19940715	200148
			US 96615520	A	19960311	

Priority Applications (No Type Date): US 94275632 A 19940715; US 96615520 A  
19960311

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2722511	A1		33	C23G-001/14	
DE 19525521	A1		12	H01L-021/306	
JP 8187475	A		12	B08B-003/08	
US 6274059	B1			B44C-001/22	Cont of application US 94275632

**Abstract (Basic): FR 2722511 A**

A substrate treatment process involves (a) immersing the substrate in a soln. contg. an acid (citric acid or ammonium citrate) and hydrogen peroxide and adjusting the soln. to pH 6.5-14; or (b) treating (cleaning) the substrate, keeping the substrate in a soln. contg. an acid (citric acid, ammonium citrate or oxalic acid) and subjecting the substrate to a second treatment.

Also claimed are processes for (i) reducing surface metals and general particles in a substrate cleaning appts.; (ii) removing surface metal contaminants from a substrate after polishing, following epitaxial silicon deposition; (iii) removing surface organic films, metals and particles from a substrate after mechanical polishing with a chemical product; and (iv) reducing deposition and re-deposition of metal-contg. particles in a wafer cleaning process.

USE - Esp. for removing metallic contaminants during cleaning, e.g. of semiconductor wafers.

ADVANTAGE - The processes remove metals from substrate surfaces and can be used instead of or in association with other cleaning processes such as RCA, ultrasonic, megasonic and brush cleaning.

Dwg. 1a/2

Title Terms: METAL; CONTAMINATE; REMOVE; SUBSTRATE; CLEAN; CITRIC; ACID;  
ADD; SEMICONDUCTOR; WAFER; CLEAN  
Derwent Class: L03; P43; P78; U11  
International Patent Class (Main): B08B-003/08; B44C-001/22; C23G-001/14;  
H01L-021/306  
International Patent Class (Additional): B08B-007/04; C23G-001/02;  
H01L-021/02; H01L-021/304; H01L-021/308  
File Segment: CPI; EPI; EngPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⁹ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 25 521 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 L 21/306**  
B 08 B 3/08

21	Aktenzeichen:	195 25 521.6
22	Anmeldetag:	13. 7. 95
43	Offenlegungstag:	21. 3. 96

**DE 195 25 521 A 1**

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
15.07.94 US 275632

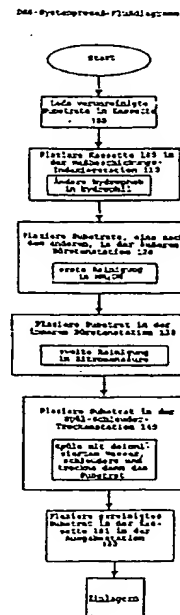
71 Anmelder:  
OnTrak Systems Inc., Milpitas, Calif., US

⑦4 Vertreter:  
Zenz, Helber, Hosbach & Partner, 45133 Essen

(72) Erfinder:  
Krusell, Wilbur C., San Jose, Calif., US

### ⑤④ Verfahren zum Reinigen von Substraten

(57) Das Verfahren umfaßt das Zusetzen von Zitronensäure, Oxalsäure und/oder Diammoniumzitrat zu der Reinigungsflüssigkeit eines Substrat-Reinigungssystems. Zusätzlich kann der pH-Wert der Reinigungslösung auf ca. 6,5 bis 14 eingestellt werden, vorzugsweise durch Zugabe von Ammoniumhydroxid, Cholin und/oder Tetramethyl-Ammoniumhydroxid. Das Verfahren findet beispielsweise bei einer doppelseitigen Reinigungseinrichtung Verwendung, die der Reinigung von Silizium-Wafern dient. Das Reinigungsverfahren kann andere Substrat-Reinigungssysteme ersetzen oder in Verbindung mit diesen eingesetzt werden.



**DE 195 25 521 A1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01.98 508 092/451

15/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Behandeln eines Substrates, genauer gesagt ein Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen während des Reinigungsprozesses von z. B. Halbleiterscheiben.

Bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen muß die Oberfläche von Halbleiterscheiben (Wafers) von Scheibenverunreinigungen gereinigt werden. Werden diese Verunreinigungen nicht entfernt, so können sie die Leistungscharakteristik eines Bauelementes beeinflussen und dazu führen, daß es schneller als üblich zu einem Ausfall des Bauelementes kommt.

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Scheibenverunreinigungen: Partikel und Filme. Partikel sind irgendwelche Teilchen von auf einer Scheibenoberfläche vorhandenem Material, die klar definierbare Begrenzungen haben, z. B. Siliziumstaub, atmosphärischer Staub, Kunststoffteilchen, Silikatpartikel. Filme sind Schichten von fremdem Material auf Scheibenoberflächen, z. B. metallische Filme, Photoresistrückstände und Rückstände von Lösungsmitteln. Man beachte, daß Filme (z. B. von Oberflächenmetallen) losbrechen und zu Partikeln werden können.

So wie es zwei verschiedene Arten von Scheibenverunreinigungen gibt, gibt es auch verschiedene Reinigungsprozeduren zur Entfernung dieser Verunreinigungen. Filmverunreinigungen werden im allgemeinen mittels chemischer Reinigungsprozesse entfernt, und Partikel werden im allgemeinen mittels eines Ultraschallreinigungsvorganges oder einer Kombination aus Hochdruckabspritzen und mechanischem Reinigen entfernt.

Der gebräuchlichste chemische Reinigungsprozeß ist das RCA-Verfahren. Das RCA-Verfahren wird dazu benutzt, reines Silizium oder Siliziumscheiben zu reinigen, welche nur thermisch gebildete Oxide aufweisen. Dieses Verfahren besteht aus sechs Schritten. Zuerst erfolgt eine vorbereitende Reinigung der Scheibe. Die Scheibe wird in eine Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung (wie z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ) eingetaucht, welche den auf der Scheibe befindlichen Photolack entfernt. Auch wenn der Photolack zuvor entfernt wurde, wird die Halbleiterscheibe oft in die oben beschriebene Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung eingetaucht, um die Scheibenoberfläche für den nächsten Verfahrensschritt vorzubereiten. Wenn die Scheiben aus der Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung entnommen worden sind, werden sie in 18–23°C warmem deionisierten und filterten Wasser gespült. Solches Wasser wird auch bei allen weiteren Spülschritten des RCA-Verfahrens verwendet.

Der zweite Schritt beim RCA-Verfahren ist die Entfernung von zurückgebliebenen organischen Verunreinigungen und bestimmten Metallen. Ein frisches Gemisch aus Wasser, Ammoniumhydroxid und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$  im Volumenverhältnis von 5 : 1 : 1) wird zubereitet und auf ungefähr 75–80°C erhitzt. Die Scheiben werden sodann für ungefähr 10–15 Minuten in die Lösung getaucht, während die Temperatur auf ungefähr 80°C gehalten wird. Die Scheiben werden dann etwa eine Minute lang in deionisiertem Wasser gespült.

Falls ein thermisch gebildeter Siliziumdioxid-Film die Scheibe nicht komplett bedeckt, enthält der dritte Schritt des RCA-Verfahrens ein Entfernen des im zweiten Verfahrensschritt gebildeten Oxidhydratfilmes. Die Scheiben werden in eine Mischung aus Fluorwasserstoffsäure und Wasser ( $\text{HF-H}_2\text{O}$  im Volumenverhältnis

von 1 : 10) eingetaucht. Nach dem Eintauchen in die Fluorwasserstoffsäure werden die Scheiben gespült, aber nur 20–30 Sekunden lang. Diese kurze Spülung minimiert die Neubildung des Oxids.

Der vierte Schritt des RCA-Verfahrens ist die Desorption der verbliebenen atomaren und ionischen Verunreinigungen. Ein frisches Gemisch aus Wasser, Salzsäure und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O-HCl-H}_2\text{O}_2$  im Volumenverhältnis von 6 : 1 : 1) wird bereitet und auf etwa 75–80°C erhitzt. Die Scheiben werden in die Lösung etwa 10–15 Minuten lang eingetaucht und dann in deionisiertem Wasser gespült.

Die Verfahrensschritte 5 und 6 beinhalten das Trocknen bzw. das Einlagern der Scheiben. Man beachte, daß bei allen dem Trocknen vorangehenden Verfahrensschritten die Scheiben zwischen den Schritten feucht bzw. benetzt gehalten werden.

Das RCA-Verfahren ist sehr weit verbreitet, ist aber immer noch mit einigen Problemen behaftet. Ein Problem bei dem RCA-Verfahren ist, daß Ammoniak- und Salzsäuredämpfe bei ihrer Mischung einen partikelhaltigen Ammoniumchloridrauch ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) bilden. Deshalb sollten die in den Verfahrensschritten 2 und 4 benutzten Lösungen getrennt voneinander gehalten werden (d. h. unter verschiedenen Abzugshauben), um eine Scheibenverunreinigung mit kolloidalen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Partikeln zu vermeiden. Ein zweites Problem bei dem RCA-Verfahren ist, daß die Reinigungslösung des zweiten Verfahrensschrittes sehr genau überwacht werden muß, um einen Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu vermeiden, da  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  Siliziumätzt. Beispielsweise kann eine Erschöpfung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auftreten, wenn die Lösungstemperatur über 80°C ansteigt, da ab dieser Temperatur eine rasche Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  einsetzt. Ebenso können beispielsweise Verunreinigungen, wenn es ihnen erlaubt wird, sich in der Lösung anzusammeln, die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beschleunigen. Ein anderes Problem beim RCA-Verfahren ist, daß fast jeder Verfahrensschritt mit einer Spülung mit deionisiertem Wasser abschließt. Deshalb verbraucht der Prozeß im ganzen eine große Menge Wasser. Ein weiteres Problem beim RCA-Verfahren ist, daß aufgrund des Ammoniumhydroxids tatsächlich zusätzliche Metallverunreinigungen auf der Halbleiterscheibenoberfläche abgelagert werden.

Eine Möglichkeit, das RCA-Verfahren zu verbessern, ist der Einsatz einer zentrifugalen Sprühreinigung anstelle einer Reinigung mittels Eintauchen in Lösungen. Das zentrifugale Sprühreinigungsverfahren arbeitet mit einer Sequenz von fein zerstäubten Reinigungslösungssprühnubeln und Wasser hoher Reinheit, um die Scheiben zu benetzen, welche in einer mit molekularem Stickstoff gespülten Kammer eingeschlossen sind. Die Verwendung der zentrifugalen Sprühreinigung anstelle der Reinigung mittels Eintauchen in Lösungen hat viele Vorteile, z. B. daß kleinere Mengen an Chemikalien und deionisiertem Wasser verbraucht werden (ungefähr zwei Drittel weniger) und daß die Scheibenoberflächen kontinuierlich frischen Reagenzlösungen ausgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der zentrifugalen Sprühreinigung ist, daß das System aufgrund der Tatsache, daß die Scheiben nicht von einer Lösung zur nächsten transferiert werden müssen, automatisiert werden kann, was es erlaubt, die Umgebung des Prozesses sorgfältig zu kontrollieren.

Ein Verfahren zum Entfernen unlöslicher Partikelverunreinigungen ist das Ultraschallreinigen. Beim Ultraschallreinigen werden die Scheiben in ein geeignetes flüssiges Medium getaucht, an welches Schallenergie im

Bereich von 20.000 bis 50.000 Hz angelegt wird. Die Kavitation, das schnelle Bilden und Kollabieren von mikroskopischen Blasen in dem flüssigen Medium unter dem Druck der Schallbewegung, erzeugt Stoßwellen, welche auf die Oberflächen der Scheiben auftreffen. Diese Stoßwellen verschieben und lösen Partikel Materie. Eine Weiterentwicklung des Ultraschallreinigens ist das Hyperschallbad. Das Hyperschallbad basiert auf denselben Prinzipien wie das Ultraschallreinigen, jedoch benutzt das Hyperschallbad höherfrequente Schallwellen von ungefähr 850 kHz. Das Hyperschallbad kann mit denselben Lösungen arbeiten, die auch beim chemischen Film-Entfernungs-Verfahren (RCA) verwendet werden. Die Verwendung der RCA-Lösungen beim Hyperschallbad erlaubt die chemische Reinigung und Verunreinigungs-Desorption während gleichzeitig Partikel entfernt werden.

Wie alle Reinigungsprozesse sind auch das Ultraschallreinigen und das Hyperschallbad mit Problemen behaftet. Ein Problem ist es, die Stoßwellen davon abzuhalten, die abgelösten und in das flüssige Medium gefallenen Partikel zu trafen und sie wieder auf den Scheibenoberflächen abzulagern. Momentan wird dieses Problem dadurch gelöst, daß die Partikel durch einen Überlauf oder durch Filtration entfernt werden. Ein weiteres mit dem Ultraschallreinigen und dem Hyperschallbad verbundenes Problem ist die mechanische Schädigung des Substratfilmes als Folge der während eines Reinigungszyklus zugeführten Ultraschallenergie. Regelmäßig resultiert die mechanische Schädigung des Substratfilmes im Filmverlust in bestimmten Zonen, im Extremfall kann sogar der gesamte Film entfernt werden. Ein weiteres Problem beim Ultraschallreinigen und beim Hyperschallbad ist, daß es dazu kommen kann, daß mehr Metalle auf der Substratoberfläche abgelagert als entfernt werden, wenn das flüssige Medium Ammoniumhydroxid enthält.

Ein weiteres Verfahren zum Entfernen unlöslicher Partikelverunreinigungen ist die Kombination von Hochdruck-Absprühen und Bürstenreinigen. Es gibt zwei Arten der Bürstenreinigung für Siliziumscheiben: einseitiges Reinigen und zweiseitiges Reinigen, wobei beide Reinigungsarten im wesentlichen in der gleichen Weise arbeiten. Während des Reinigens kreist eine Bürste über die Oberfläche der Scheibe. Die Bürste berührt dabei de facto die Scheibe nicht, sondern gleitet auf einer Flüssigkeitsschicht über die Oberfläche. Die Bürste (oder die Bürsten) erzeugen eine Bewegung der Lösungsmittel der Reinigungseinrichtung, und die sich bewegenden Lösungsmittel entfernen die Partikel. Hochdruckstrahlspritzen wird so gut wie immer zusammen mit dem Bürstenreinigen eingesetzt. Der Hochdruckstrahl sprüht deionisiertes Wasser mit einem Druck von ungefähr 13,8 bis 20,7 MPa über die Oberfläche der Scheibe und entfernt so die mittels der Bürste losgelösten Partikel sowie irgendwelche sonstigen von der Bürste hervorgebrachten Rückstandsteilchen.

Das gemeinsame Problem aller oben erwähnten Scheibenreinigungsverfahren ist, daß keines von ihnen Metalle von der Scheibenoberfläche entfernt. Das RCA-Verfahren tendiert aufgrund des Einsatzes von Ammoniumhydroxid dazu, mehr Metalle auf der Scheibenoberfläche abzulagern als zu entfernen. Den gleichen Nachteil wie das RCA-Verfahren haben auch Ultraschallreinigungs-, Hyperschallbad- und Bürstenreinigungsverfahren, wenn das in der Reinigungseinrichtung verwendete Lösungsmittel Ammoniumhydroxid enthält. Ein weiteres Problem, das Ultraschallreinigen, Hyper-

schallbad und Bürstenreinigen gemeinsam haben, ist, daß sie keine Metalle entfernen, wenn diese nicht in Form von Teilchen auftreten, und selbst dann trifft bei diesen Verfahren das Problem der Wiederablagerung der Metalle auf der Scheibenoberfläche auf.

Es wird daher ein Verfahren zum Entfernen von metallischen Verunreinigungen von Scheibenoberflächen benötigt, daß für jede Art der Verunreinigung die existierenden Scheibenreinigungsverfahren ersetzen oder in Verbindung mit diesen verwendet werden kann.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von Metallen von einer Substratoberfläche, das andere Substratreinigungsverfahren und -systeme ersetzen oder in Verbindung mit diesen benutzt werden kann.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren, wobei ein verunreinigtes Substrat in einer Scheibenreinigungseinrichtung angeordnet wird, wo das Substrat dann in einem flüssigen Medium gereinigt wird. Eine saure Lösung wird dem flüssigen Medium der Reinigungseinrichtung zugesetzt, um metallische Verunreinigungen von der Substratoberfläche zu entfernen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1a eine Draufsicht auf eine allgemeine doppelseitige Reinigungs-System-Konfiguration (DSS (Double-Sided-Scrub-(DSS)-Systemkonfiguration);

Fig. 1b eine Querschnittsansicht des DSS-Reinigungssystems gemäß Fig. 1a;

Fig. 1c ein Übersichtsdiagramm des DSS-Systems gemäß Fig. 1b; und

Fig. 2 ein Ablaufdiagramm der in jeder Station des DSS-Systems gemäß den Fig. 1a, 1b und 1c ausgeführten allgemeinen Verfahrensschritte.

Es wird ein Verfahren zum Entfernen von Metallen in einer Reinigungseinrichtung beschrieben. In der folgenden Beschreibung sind eine Vielzahl von speziellen Details, wie z. B. spezielle Verfahrensschritte, Prozeßparameter, Materialien, Lösungen etc. angegeben, um ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung sicherzustellen. Trotzdem wird es dem Fachmann klar sein, daß diese speziellen Details nicht notwendig sind, um die Erfindung anzuwenden. An anderer Stelle wurden wohlbekannte Verfahrensschritte und Materialien nicht im Detail beschrieben, um das Verständnis der Erfindung nicht unnötig zu erschweren.

Die Erfindung kann bei einer ganzen Reihe von Substrat-Reinigungs-Prozeduren angewendet werden. Obwohl die Erfindung in Verbindung mit der Reinigung einer Scheibe oder eines Substrates beschrieben wird, wird man erkennen, daß jeder ähnlich geformte, d. h. im allgemeinen flache Schichtträger mit den Verfahren und Geräten nach der Erfindung behandelt werden kann. Darüber hinaus ist es klar, daß eine Bezugnahme auf eine Scheibe oder ein Substrat sowohl ein blankes oder reines Halbleiter-Substrat mit oder ohne Dotierung als auch ein Halbleiter-Substrat mit epitaktischen Schichten, ein eine oder mehrere Bauelementeschichten enthaltendes Halbleiter-Substrat in einem beliebigen Bearbeitungsstadium, andere Substratarten mit einer oder mehreren Halbleiterschichten, wie z. B. Substrate mit SOI (Semiconductor On Insulator)-Bauelementen oder Substrate zum Herstellen anderer Apparate und Bauelemente, wie z. B. flacher Displays, Module mit mehreren Chips etc. umfassen kann.

Zur Vereinfachung wird im folgenden die Reinigung von Scheiben im allgemeinen und als bevorzugte Aus-

führungsform die Anwendung bei einem Reinigungsprozeß beschrieben.

Die Erfindung kann vorhandene Scheibenreinigungsprozesse ersetzen oder in Kombination mit diesen angewendet werden. Bei Halbleiterreinigungsverfahren werden basische Lösungen (Lösungen mit einem pH-Wert von ungefähr 7 bis 14) dazu benutzt, Partikel und Filme von Scheibenoberflächen zu entfernen. Im allgemeinen benutzen die bekannten Reinigungsprozesse nur basische Lösungen, die solche Partikel und Filme entfernen, die keine Metalle enthalten. Die Erfindung fügt der basischen Lösung (ein Gleichgewicht erzielend) eine saure Lösung hin zu und stellt so eine Lösung her, welche gleichzeitig Partikel und Filme entfernt, die keine Metalle enthalten, als auch Partikel und Filme, die Metalle enthalten. Grundsätzlich sieht die Erfindung das Anwenden von Lösungen von reiner oder von anderen chelatbildenden oder pH-modifizierenden Reagenzien unterstützter Zitronensäure vor, um metallhaltige Scheibenverunreinigungen zu entfernen. Auch hilft die Erfindung, die Wiederablagerung von metallhaltigen Partikeln, die bereits entfernt worden waren oder die von dem Reinigungssystem selbst erzeugt wurden, zu verhindern.

Die Erfindung führt den Gebrauch von zitronensäurehaltigen Lösungen und anderen sauren Lösungen mit ähnlichen Eigenschaften in Halbleiterscheibenreinigungsprozesse ein. Das allgemeine Konzept hinter dem Gebrauch von Zitronensäure ist, daß Zitronensäure chelatbildende Eigenschaften und Zeta-Potential-Eigenschaften hat, welche sie beim Entfernen von Metallen von der Halbleiter-Substratoberfläche und beim Abhalten der bereits entfernten Metalle von einer Wiederanlagerung auf der Substratoberfläche einsetzbar macht. Die chelatbildende Eigenschaft von Zitronensäure macht eine Komplexbildung, die Bildung von Zitronensäure-Metall-Verbindungen, möglich und entfernt so die Metalle von der Substratoberfläche. Die Zeta-Potential-Eigenschaft von Zitronensäure erzeugt ein Positiv-zu-Positiv-Zeta-Potential zwischen der Substratoberfläche und jedem metallhaltigen Partikel, so daß die Substratoberfläche und die Partikel einander abstoßen. So wird der Partikel nicht wieder auf der Substratoberfläche angelagert. Dem Fachmann ist klar, daß andere saure Lösungen mit ähnlichen Eigenschaften wie Zitronensäure anstelle oder in Verbindung mit der Zitronensäure verwendet werden können, z. B. Oxalsäure und Diammoniumzitrat.

Während der Halbleiterbearbeitung und während der Halbleiterscheibenreinigung nehmen die Substrate Verunreinigungen auf. Im allgemeinen gibt es zwei Arten von Verunreinigungen: Partikel und Filme. Die vorliegende Erfindung ist besonders nützlich beim Entfernen von solchen Partikel- und Film-Verunreinigungen, die Metalle enthalten (metallische Verunreinigungen), aber es ist für den Fachmann offensichtlich, daß auch andere Verunreinigungen, wie z. B. Silizium-, Kunststoff- und Silikatteilchen (allgemeine Verunreinigungen), von der vorliegenden Erfindung entfernt werden.

Es gibt viele Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen von der Substratoberfläche, wie z. B. das RCA-Verfahren, Ultraschallreinigen, Hyperschallbad und Bürstenreinigen in Verbindung mit Hochdruckabspritzern (Bürstenreinigen). Jedes dieser Verfahren kann in verschiedenen Ausführungsformen oder Systemen angewendet werden, z. B. kann das Bürstenreinigen unter Benutzung eines einseitigen Bürstenreinigungssystems oder eines doppelseitigen Bürstenreinigungssy-

stems ausgeführt werden. Unabhängig davon, welche Ausführungsform für ein bestimmtes Reinigungsverfahren angewendet wird, tritt bei allen Verfahren noch immer das Problem des Hinzufügens von metallischen Verunreinigungen zu dem Substrat auf.

Wenn die Substrate in Reinigungs- und Spüllösungen eingetaucht werden, können die Substrate Aluminium(Al)- und Zink(Zn)-Verunreinigungen von den in dem Reinigungssystem verwendeten Kunststoffen aufnehmen. Auch kann, falls in dem Reinigungssystem eine Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) enthaltende Lösung verwendet wird, die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung zusätzliche Metallverunreinigungen verursachen, wie z. B. Aluminium (Al), Zink (Zn), Kalzium (Ca) und Magnesium (Mg), welche auf dem Substrat abgelagert werden. Bestimmte Reinigungsprozesse können mehr metallische Verunreinigungen verursachen als andere. Z. B. verursachen diejenigen Reinigungsprozesse, die Schrubberwäscher verwenden, alkalische Metallverunreinigungen des Substrates, die bis zu einer Größenordnung oberhalb derer von Verfahren ohne derartige Wäscher liegen. Die alkalischen Metallverunreinigungen kommen aus einer Reihe von Quellen, z. B. den in dem Reinigungssystem verwendeten Kunststoffen und von den Schrubbürsten selbst. Die vorliegende Erfindung ist deshalb sowohl beim Entfernen von während des Bearbeitens der Halbleiterscheiben angelagerten metallischen Verunreinigungen, als auch von durch die Reinigungsprozesse selbst verursachten Verunreinigungen nützlich.

Als Beispiel und nicht als Beschränkung ist die vorliegende Erfindung in Verbindung mit einem Bürstenreinigungsprozeß, genauer gesagt einem doppelseitigen Bürstenreinigungsprozeß, beschrieben.

Fig. 1a stellt eine Draufsicht auf eine allgemeine doppelseitige Naßreinigung-Systemkonfiguration (DSS-System) dar. Die Reinigungseinrichtung enthält eine Anzahl von Stationen. Jede dieser Stationen steht für einen oder mehrere Verfahrensschritte des Substratreinigungsverfahrens. Verunreinigte Substrate werden an einem Ende des Systems geladen und nicht verunreinigte oder weniger verunreinigte Substrate am anderen Ende des Systems entladen. Ein System dieser Art ist beispielsweise der von der Firma OnTrak Systems, Inc., Milpitas, Kalifornien, beziehbare DSS-200 Double Sided Scrubber.

Die Fig. 1b und 1c stellen eine Querschnittszeichnung bzw. ein Übersichtsschema einer DSS-Systemkonfiguration (Reinigungssystem) dar.

Fig. 2 zeigt ein Ablaufdiagramm der in jeder Station des DSS-Reinigungssystems ausgeführten allgemeinen Verfahrensschritte, welche in der vorliegenden Erfindung vereinigt sind. Üblicherweise werden die verunreinigten Substrate 100 nach einem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) oder von einem Naß-Tisch kommend zugeliefert. Am Anfang des Reinigungsprozesses werden die verunreinigten Substrate 100 in eine Halbleiterscheibenkassette 180 (Kassette) geladen, und die Kassette 180 wird sodann in der Naßbeschickungs-Indexierstation 110 plaziert.

In der Naßbeschickungs-Indexierstation 110 wird der Oberflächenzustand der Substrate 100 von hydrophob in hydrophil geändert. Die vorliegende Erfindung wird bei diesem Verfahrensschritt eingesetzt, so daß der Oberflächenzustand der Substrate ohne den normalerweise mit diesem Verfahrensschritt verbundenen Anstieg in der Oberflächen-Metallverunreinigung geändert werden kann. Um dies zu erreichen, werden die Substrate 100 in eine Lösung aus Zitronensäure und



Wasserstoffperoxid getaucht, deren pH-Wert auf etwa 6,5 bis 14 eingestellt ist. Dem Fachmann wird klar sein, daß die Zitronensäure durch andere Säuren mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt werden kann, z. B. durch Diammoniumzitrat. Der pH-Wert der Lösung aus Zitronensäure und Wasserstoffperoxid wird durch Zusatz einer basischen Verbindung reguliert. Bei einer derzeit bevorzugten Ausführungsform wird Ammoniumhydroxid als basische Verbindung benutzt. Trotzdem wird der Fachmann klar sein, daß auch andere basische Verbindungen, wie z. B. Cholin, Tetramethylhydroxid oder irgendeine Kombination verwendet werden können. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Oberflächenzustand eines Silizium-Substrates nach etwa 15 bis 30 Sekunden in einer Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniumhydroxid ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ ) im Volumenverhältnis von 20 : 1 : 0,09 und Zitronensäure von ungefähr 0,57 Gew.% von hydrophob in hydrophil geändert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ändert den Oberflächenzustand eines Silizium-Substrates nach etwa 15 bis 30 Sekunden in einer Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniumhydroxid ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ ) im Volumenverhältnis von 10 : 1 : 0,08 und Zitronensäure von ungefähr 1,0 Gew.% von hydrophob in hydrophil. Es sei angemerkt, daß bei den oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid ungefähr 28–30%ige Reagenzien sind. Sobald der Oberflächenzustand der Substrate 100 in hydrophil geändert worden ist, werden die Substrate 100 automatisch aus der Kassette 180 entfernt und eines nach dem anderen in der äußeren Bürstenstation 120 plziert.

In der äußeren Bürstenstation 120 wird das Substrat 101 von einer ersten Bürste behandelt. Während dieses ersten Reinigens wird das Substrat von den Wasserstrahlen 121 und 122 benetzt gehalten. Das Substrat 101 wird mittels eines Chemikalien-Zuliefersystems 123 mit einer Ammoniumhydroxid- $(\text{NH}_4\text{OH})$ -Lösung überzogen. Das Chemikalien-Zuliefersystem 123 kann die Lösung auf verschiedene Weisen auf dem Substrat 101 aufbringen. Ein bekanntes Verfahren ist das Besprühen der Substratoberfläche mit den Chemikalien. Ein neues Verfahren ist es, die Chemikalien direkt auf die Bürstentropfen zu lassen, welche dann wiederum die Chemikalien auf die Substratoberfläche aufbringen. Man vergleiche dazu die ebenfalls anhängige US-Anmeldung mit dem Titel "Tröpfelnde Chemikalien-Zulieferung und Vorrichtung" (Drip Chemical Delivery And Apparatus) von Wilbur C. Krusell et al., die am gleichen Tag wie die die Priorität dieser Anmeldung begründende US-Anmeldung eingereicht wurde und die ebenfalls auf den Anmelder der vorliegenden Anmeldung übertragen wurde.

Die Konzentration der Ammoniumhydroxid-Lösung variiert mit der Art des zu reinigenden Substrates. Beispiele von Konzentrationen und damit korrespondierenden Substraten sind: Der Gebrauch einer 0,66-gewichtsprozentigen  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung zur Reinigung von hydrophilen reinen oder epitaktischen Siliziumoberflächen und die Anwendung einer 2,0-gewichtsprozentigen  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung zur Reinigung von polierten ILD-Oxidfilmen. Die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösungen werden im allgemeinen nach Gewicht gemischt und hinsichtlich ihres pH-Wertes überwacht. Im allgemeinen haben bei den oben angegebenen Beispielen die 0,66-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von ungefähr 11,2 und die 2,0-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von un-

gefähr 11,8. Es ist der Fachwelt bekannt, daß diese pH-Werte in einer thermisch stabilen Umgebung auf  $\pm 0,1$  Einheiten genau kontrolliert werden können. Es sei angemerkt, daß die Ammoniumhydroxid-Lösung andere neutrale oder alkalische oberflächenaktive Stoffe (ionisch oder nichtionisch) enthalten kann. Auch können, für Anwendungen mit höherem pH-Wert im pH-Bereich von ungefähr 12 bis 13, Tetramethylhydroxid (TMAH), Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) der Ammoniumhydroxid-Lösung zugesetzt werden.

Wie oben beschrieben, entfernen die Ammoniumhydroxid-Lösung und das Bürstensystem selbst allgemeine Verunreinigungen, fügen aber metallische Verunreinigungen der Substratoberfläche zu. Deshalb kann eine weitere Reinigung dazu benutzt werden, zusätzliche Metall-Verunreinigungen zu entfernen.

Das gereinigte Substrat 102 wird sodann automatisch aus der äußeren Bürstenstation 120 entfernt und in der inneren Bürstenstation 130 angeordnet. Während des Transfers von einer Bürstenstation zur nächsten wird das Substrat 102 mittels der Wasserstrahlen 122 benetzt gehalten. In der inneren Bürstenstation 130 wird das Substrat 102 einer zweiten Reinigung unterzogen. Das Substrat 102 wird mittels eines Chemikalien-Zuliefersystems 131 mit einer zitronensäurehaltigen Lösung überzogen. Wie bei dem ersten Reinigungsschritt kann das Chemikalien-Zuliefersystem 131 die zitronensäurehaltige Lösung mittels der bekannten Methode des Aufsprühens auf die Substratoberfläche applizieren oder mittels der oben beschriebenen neuen Methode des Auftropfens auf die Bürsten, welche wiederum die zitronensäurehaltige Lösung auf der Substratoberfläche aufbringen.

Nicht nur Konzentration und pH-Wert der säurehaltigen Lösung variieren mit der Art des zu reinigenden Substrates und mit der Ammoniumhydroxid-Lösung, sondern auch die Art der verwendeten Säure variiert mit der Art des zu reinigenden Substrates. Verschiedene Beispiele (bevorzugte Ausführungsformen) dieser Beziehungen sind im folgenden beschrieben. Dabei sei betont, daß dies lediglich Beispiele sind, die die Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung nicht limitieren. Für jeden Durchschnittsfachmann ist es offensichtlich, daß andere Variationen der vorliegenden Erfindung ähnliche Ziele erfüllen werden.

Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel ist die Anwendung einer alkalischen Lösung von Ammoniumzitrat zur Reinigung von speziellen Arten von Substraten. Diese Substrate beinhalten (ohne darauf beschränkt zu sein) reine Siliziumsubstrate, epitaktische Siliziumsubstrate, thermisch gebildete CVD-Oxide (dotiert und undotiert) und thermisch gebildete PVD-Oxide (dotiert und undotiert). Die thermisch gebildeten Oxide können sowohl nach der Ablagerung als auch nach dem chemisch-mechanischen Polieren gereinigt werden.

Eine zweite bevorzugten Ausführungsform benutzt eine Zitronensäurelösung von ungefähr 0,05 bis 10,0 Gew.% zur Reinigung von Substratoberflächen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform wird nach dem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) zur Reduzierung metallischer Verunreinigungen, wie sie z. B. von aluminium- oder zeroxidhaltigen Schlämmen und Mischungen dieser Schlämme mit den normalen verdampften oder kolloidalen Kieselschlämmen zurückgelassen werden, benutzt. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform werden Lösungen von Zitronen- oder Oxalsäure sowie gemischte Lösungen dieser beiden Reagenzien mit pH-Werten von ungefähr 1,6 bis 2,8 benutzt. Z.B.

werden zitronensäurehaltige Lösungen von ungefähr 0,1 bis 0,3 Gew.% zur Reinigung reiner Siliziumsubstrate mit geringen Verunreinigungen benutzt. Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung von zitronensäurehaltigen Lösungen von ungefähr 0,5 bis 2,0 Gew.% zur Nachreinigung CMP-polierter Substrate, vor allem in den Fällen, in denen eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Aufschlämmung bei dem CMP-Prozeß benutzt wurde. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung derselben sauren Lösungen mit verdünnten oberflächenaktiven Stoffen (insbesondere sauren Detergenzien), wobei man eine Reinigungslösung erhält, die in der Lage ist, sowohl Partikel als auch Metalle und organische Oberflächenfilme zu entfernen.

Nach der zweiten Reinigung wird das Substrat 103 automatisch aus der inneren Bürstenstation 130 entfernt und in der Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 abgelegt. Während des Transfers von der inneren Bürstenstation 130 zur Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 wird das Substrat 103 mittels der Wasserstrahlen 132 benetzt gehalten. Die Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 spült, schleudert und trocknet das Substrat.

Das Substrat 104 stellt ein in der Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 behandeltes Substrat dar. In diesem Verfahrensstadium ist die Scheibe gereinigt. Trotzdem sei bemerkt, daß das Substrat mittels eines weiteren Reinigungssystems, wie z. B. einem Hyperschallbad, einem einseitigen Schrubben o. dgl. noch weiter gereinigt werden kann. Falls eine weitere Reinigung gewünscht wird, kann der Metall-Entfernungsprozeß dadurch unterstützt werden, daß die Substrate in zitronensäurehaltigen Lösungen transportiert und/oder gelagert werden.

Sobald die Verfahrensschritte Spülen, Schleudern und Trocknen ausgeführt worden sind, wird das Substrat 105 aus der Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 zur Ausgabestation 150 transportiert, wo das Substrat 105 in der Kassette 181 abgelegt wird. Dieser Transfer wird üblicherweise von einem Roboterarm ausgeführt, welcher das Substrat aus der Spül-Schleuder-Trocknungsstation 140 an seinen Rändern entnimmt und es in der Kassette 181 ablegt. Die Kassette wird dann zur Lagerung oder zu einem weiteren Reinigungs- oder Behandlungssystem transportiert.

Es ist für den Durchschnittsfachmann offensichtlich, daß einige der in den oben beschriebenen DSS-Systemen ausgeführten Verfahrensschritte in anderer Reihenfolge oder mit anderen Lösungen als den Beschriebenen ausgeführt werden können. Z.B. können die Ammoniumhydroxid- und die Zitronensäure-Lösungen, die in den Bürstenstationen 120 bzw. 130 benutzt werden, gegeneinander ausgetauscht werden. Als weiteres Beispiel sei genannt, daß andere Flüssigkeiten, z. B. Wasser, anstelle der Ammoniumhydroxid-Lösung verwendet werden können.

Weitere Beispiele von Lösungen und Verfahrensschritten sind in den unten beschriebenen Beispielen 1 bis 4 gegeben.

Es sei bemerkt, daß die obige Beschreibung zwar die Anwendung der vorliegenden Erfindung in einem doppelseitigen Reinigungssystem wiedergibt, daß die vorliegende Erfindung aber auch bei anderen Reinigungssystemen und -verfahren angewendet werden kann. Z.B. kann bei einem einseitigen Reinigungssystem der Zitronensäure-Reinigungsschritt zwischen den Verfahrensschritten Reinigen-mit-Ammoniumhydroxid oder Wasser und dem abschließenden Spülzyklus eingefügt werden. Ein weiteres Beispiel ist der Gebrauch einer zitro-

nensäurehaltigen Lösung bei Ultraschallreinigungs- und Hyperschallbad-Systemen anstelle von oder zusätzlich entweder zur Ammoniumhydroxid-Lösung oder zum Wasserreinigen. Als weiteres Beispiel sei genannt, daß bei dem RCA-Verfahren eine zitronensäurehaltige Lösung die Ammoniumhydroxidlösung ersetzen kann oder daß ein eigener Verfahrensschritt, in welchem die zitronensäurehaltige Lösung angewandt wird, in Verbindung mit dem RCA-Verfahren angewandt werden kann. Zusätzlich wird man begrüßen, daß jede der zitronensäurehaltigen oder ähnlichen sauren Lösungen zum Lagern und/oder Transportieren der Substrate während des Herstellungsprozesses verwendet werden können. Beispielsweise können die Halbleiterscheiben in einer zitronensäuren oder ähnlich sauren Lösung nach einem Prozeß, wie z. B. dem chemisch-mechanischen Behandeln, gelagert, dann zu einem Reinigungsprozeß wie dem hier beschriebenen Reinigungsprozeß nötigenfalls wiederum in einer zitronensäurehaltigen Lösung transportiert und dann vor dem nächsten Prozeß in einer zitronensäurehaltigen Lösung gelagert und/oder transportiert werden. Das Lagern und der Transport in der zitronensäuren oder ähnlich sauren Lösung unterstützt die Vermeidung von Verunreinigungen während der Lagerung oder während des Transportes, was insbesondere beim Erhalten der Reinheit nach einem Reinigungsprozeß vorteilhaft ist.

Es sei angemerkt, daß — abhängig von dem Zustand des Substrates (z. B. wieviele und welche Art von Verunreinigungen sich auf der Substratoberfläche befinden) und dem im Einzelfall gewünschten Resultat (z. B. ob man Partikel, Metalle oder beides entfernen möchte) — die verschiedenen Reinigungslösungen, -prozesse und -systeme in einer Vielzahl von Kombinationen verwendet werden können, um das gewünschte Substrat zu erhalten. Um wenigstens einige der verschiedenen Arten von Systemen und Prozessen, bei denen die vorliegende Erfindung angewendet werden kann, darzustellen, sind die nachfolgenden Beispiele (Beispiel 1 bis 4) gegeben. Die Beispiele 1 bis 4 sind in keiner Weise allumfassend und dienen bloß zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung. Einer oder mehrere Verfahrensschritte von jedem Beispiel können anstelle oder zusätzlich zu Verfahrensschritten von anderen Beispielen angewendet werden. Andere Modifikationen der Beispiele können ebenfalls vorgenommen werden, z. B. der Gebrauch anderer Konzentrationen oder Kombinationen von Chemikalien etc.

#### Beispiel 1

Bei einem üblichen doppelseitigen Reinigungssystem wird ein Naßbeschickungs-Indexierer dazu benutzt, den Oberflächenzustand der Substrate von hydrophob in hydrophil zu ändern. Die Substrate werden dann zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer Ammoniumhydroxid-Lösung ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) gereinigt werden, um allgemeine Partikel-Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate werden dann zu einer inneren Bürstenstation verbracht, wo die Substrate in einer Zitronensäurelösung gereinigt werden, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

#### Beispiel 2

Bei einem üblichen doppelseitigen Reinigungssystem

wird ein Naßbeschickungs-Indexierer dazu benutzt, den Oberflächenzustand der Substrate von hydrophob in hydrophil zu ändern. Um die Menge an metallischen Verunreinigungen, die üblicherweise mit diesem Prozeß verbunden ist, zu reduzieren, wird am Anfang des Prozesses eine zitronensäurehaltige Lösung zugesetzt. Die Substrate werden dann zu der äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in  $\text{NH}_4\text{OH}$  gereinigt werden, um allgemeine Partikel-Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate ein zweites Mal in einer zitronensäurehaltigen Lösung gereinigt werden, um zusätzliche metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

### Beispiel 3

Für epitaktische Siliziumsubstrate wird eine zitronensäurehaltige Lösung von ungefähr 0,1 bis 0,3 Gew.% in einem doppelseitigen Reinigungssystem, bei welchem der Naßbeschickungs-Indexierer durch ein Hyperschallbad ersetzt wurde, verwendet. Der Oberflächenzustand der Substrate wird von hydrophob in hydrophil geändert, und Verunreinigungen werden in dem Hyperschallbad entfernt. Abhängig von der Art der Verunreinigungen, die entfernt werden sollen, können verschiedene Lösungen in dem Hyperschallbad eingesetzt werden, z. B. eine verdünnte Lösung von  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  (RCA-Lösung SC-1) zur Entfernung von Filmverunreinigungen,  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen,  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  mit zugesetzter Zitronensäure zur Entfernung von Film- und Metall-Verunreinigungen oder reine Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen. Die Substrate werden dann von dem Hyperschallbad zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in  $\text{NH}_4\text{OH}$  zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen,  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit Zitronensäure (mit einem pH-Wert von ungefähr 8 bis 11) zur Entfernung allgemeiner Partikel- und Metallverunreinigungen, reiner Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen oder einfachem Wasser gereinigt werden können. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer zitronensäurehaltigen Lösung gereinigt werden, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

### Beispiel 4

Für Substrate nach dem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) werden zitronensäurehaltige Lösungen von ungefähr 0,5 bis 2 Gew.% angewandt, und zwar in einem doppelseitigen Reinigungssystem, bei welchem der Naßbeschickungs-Indexierer durch ein Hyperschallbad ersetzt wurde. Der Oberflächenzustand der Substrate wird von hydrophob in hydrophil geändert, und Verunreinigungen werden in dem Hyperschallbad entfernt. Abhängig von der Art der zu entfernenden Verunreinigungen können verschiedene Lösungen in dem Hyperschallbad angewendet, wie z. B.  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  (RCA-Lösung SC-1) zur Entfernung von Filmverunreinigungen, verdünntes  $\text{NH}_4\text{OH}$  zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen,  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit Zitronensäure zur Entfernung allgemeiner Partikel- und Metallverunreinigungen oder reiner Zitronensäure

zur Entfernung metallischer Verunreinigungen. Die Substrate werden dann aus dem Hyperschallbad entnommen und zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in  $\text{NH}_4\text{OH}$  zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen oder in Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen gereinigt werden können. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer zitronensäurehaltigen Lösung zur Entfernung metallischer Verunreinigungen oder in einfachem Wasser gereinigt werden können. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Substrates, wobei ein Substrat bereitgestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in eine Lösung eingetaucht wird, welche eine Mischung aus einer Säure und Wasserstoffperoxid enthält und daß die Lösung auf einen pH-Wert von ungefähr 6,5 bis 14 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Zitronensäure und/oder Diammoniumzitrat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch Zufügen einer basischen Komponente eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Komponente Ammoniumhydroxid, Cholin und/oder Tetramethyl-Ammoniumhydroxid enthält.
5. Verfahren zur gleichzeitigen Reduktion von Oberflächenmetallen und allgemeinen Partikelverunreinigungen in einer Reinigungseinrichtung, wobei ein Substrat bereitgestellt, in einer Reinigungseinrichtung angeordnet und gereinigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß während des Reinigens des Substrates eine saure Lösung der Reinigungseinrichtung zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Lösung Ammoniumzitrat enthält.
7. Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen von Substratoberflächen in einer Reinigungseinrichtung, wobei ein Substrat bereitgestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat nach einem Polieren, einer epitaktischen Siliziumabscheidung und vor dem Reinigen feucht oder naß gehalten wird, daß das Substrat in einer Reinigungseinrichtung angeordnet wird, daß das Substrat in einer Reinigungslösung gereinigt wird, und daß eine zitronensäurehaltige Lösung zu der Reinigungslösung während des Reinigens des Substrates zugegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zitronensäurehaltige Lösung ungefähr 0,05 bis 10 Gewichtsprozent Zitronensäure enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungslösung nach dem Zusetzen der zitronensäurehaltigen Lösung einen pH-Wert im Bereich von ungefähr 0 bis 2,8 besitzt.

10. Verfahren zum Entfernen von Partikeln, Metallen und organischen Oberflächenfilmen nach einem chemisch-mechanischen Polieren, wobei ein Substrat bereitgestellt und poliert wird, dadurch gekennzeichnet, 5  
daß das Substrat nach dem Polieren und vor dem Reinigen feucht oder naß gehalten wird, daß das Substrat in einer Reinigungseinrichtung angeordnet wird, und  
daß das Substrat mit einer Reinigungslösung gereinigt wird, welche verdünnte oberflächenaktive Stoffe und ein Reagens enthält. 10
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnten oberflächenaktiven Stoffe Säure-Detergenzien enthalten. 15
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagens Zitronensäure und/oder Oxalsäure enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10–12, dadurch gekennzeichnet, daß die das Reagens enthaltende Reinigungslösung einen pH-Wert im Bereich von 1,6 bis 2,8 aufweist. 20
14. Verfahren zum Reduzieren der Ablagerung und Wiederablagerung metallenthaltender Partikel bei einem Wafer-Reinigungsprozeß, wobei ein Substrat bereitgestellt und in einer Lösung plazi- 25  
ert wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zeta-Potential-Abstoßung zwischen einem metallhaltigen Partikel und einer Oberfläche des Substrates erzeugt wird. 30
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeta-Potential von einer Reinigungslösung erzeugt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungslösung einen pH-Wert im Bereich von ungefähr 0 bis 2,8 aufweist. 35
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungslösung Zitronensäure und/oder Oxalsäure enthält.
18. Verfahren zum Bearbeiten eines Substrates, wobei das Substrat in einem ersten Bearbeitungsschritt bearbeitet, in einer Säure enthaltenden Lösung gehalten und in einem zweiten Bearbeitungsschritt bearbeitet wird. 40
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Zitronensäure, Ammoniumzitrat und/oder Oxalsäure enthält. 45
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Bearbeitungsschritt eine Reinigungsbehandlung beinhaltet. 50

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

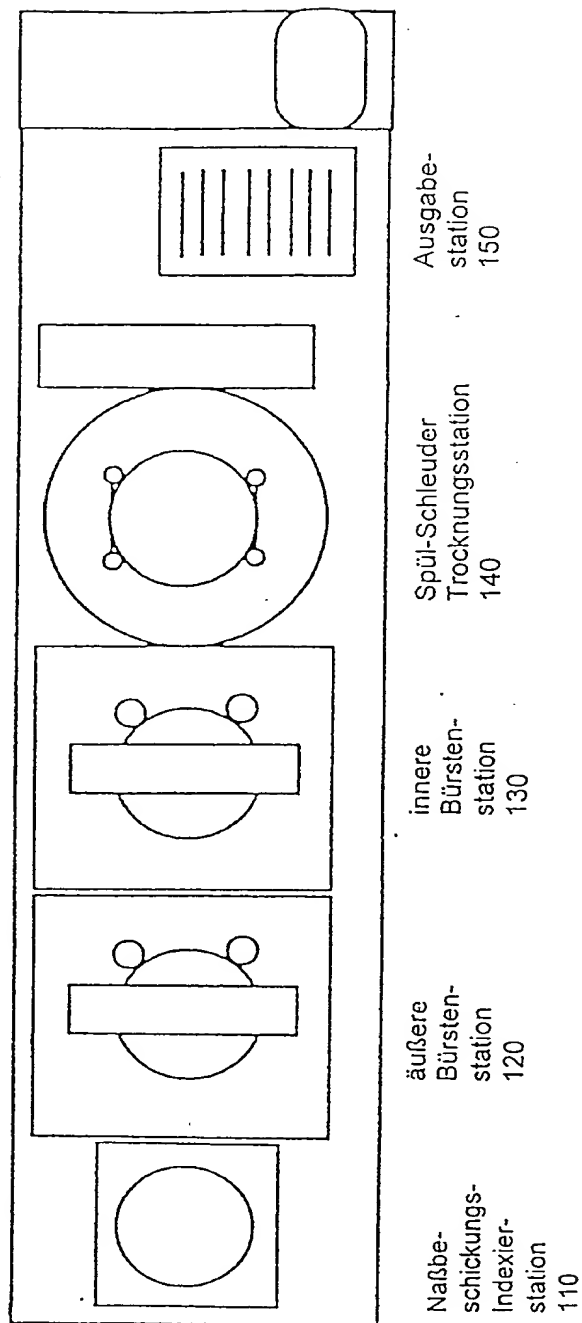
55

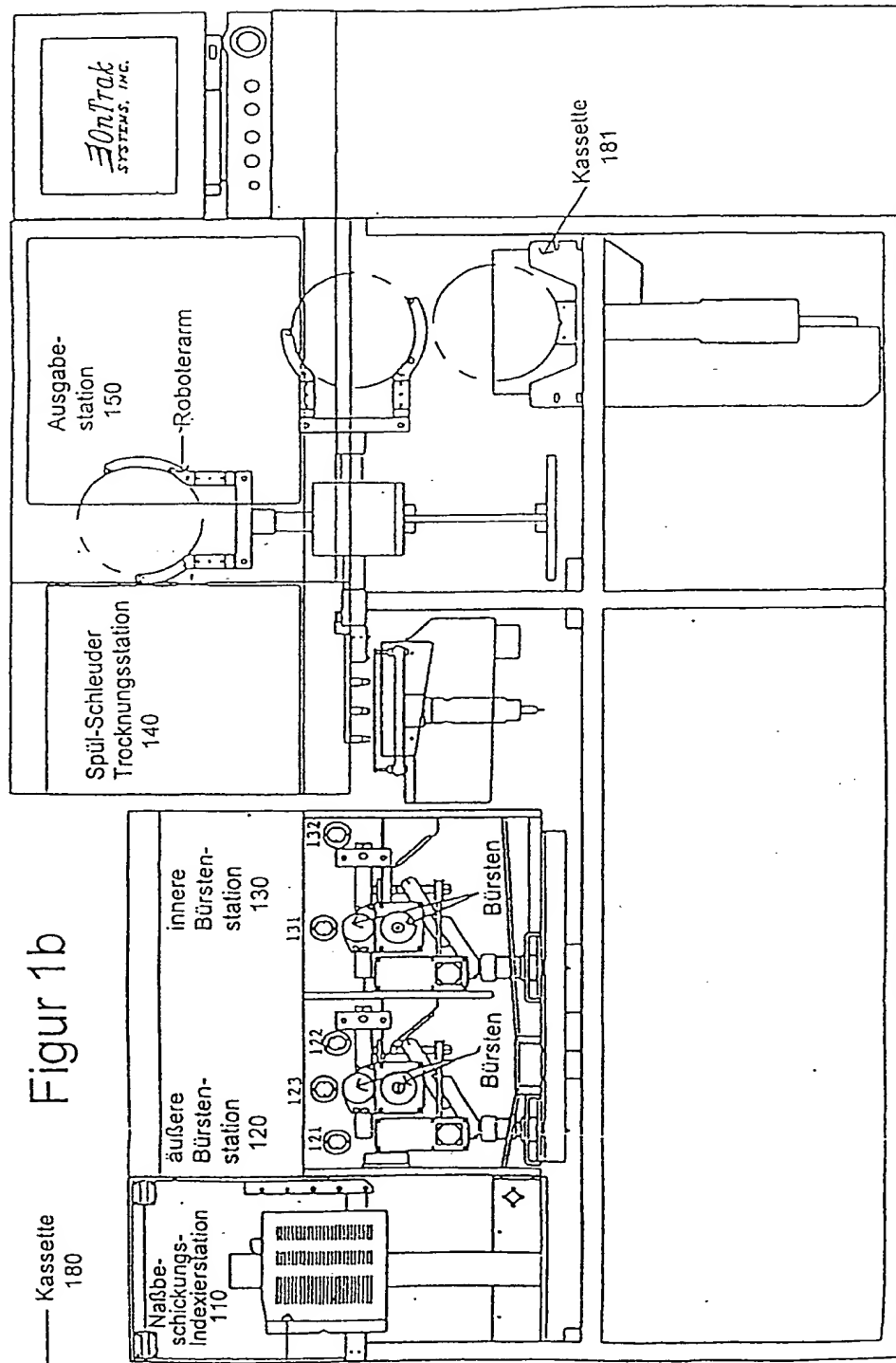
60

65

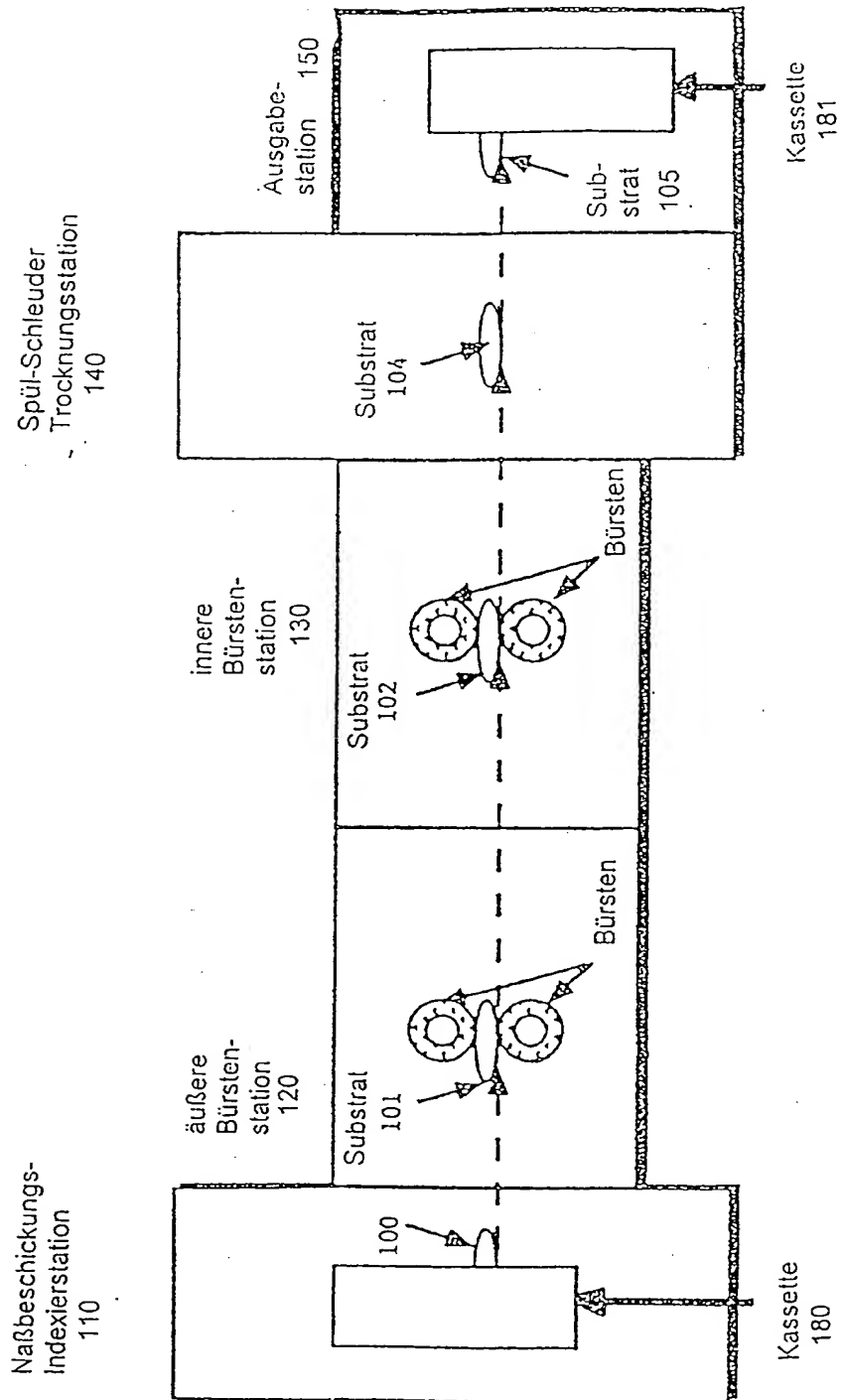
Figur 1a

DSS-Systemkonfiguration

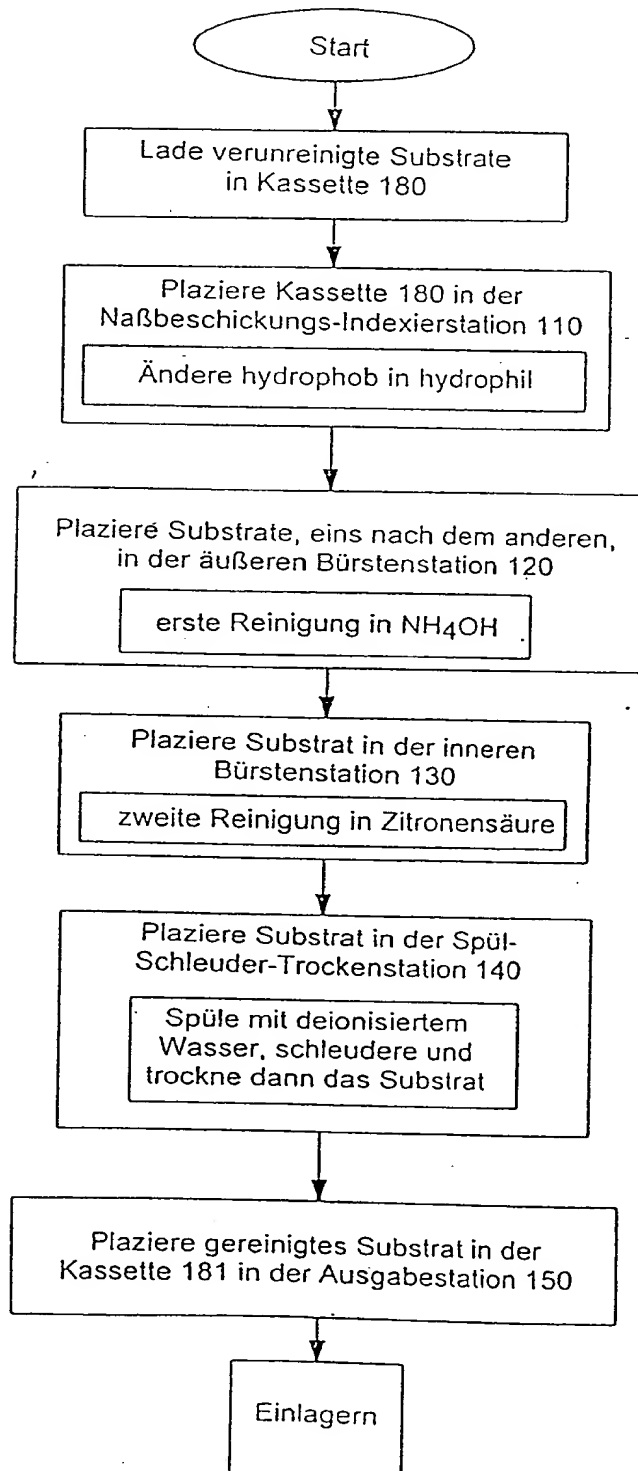




Figur 1c



## DSS-Systemprozeß-Flußdiagramm



Figur 2